

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60126233
PUBLICATION DATE : 05-07-85

APPLICATION DATE : 13-12-83
APPLICATION NUMBER : 58234747

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : TAKATANI HARUO;

INT.CL. : C07C 11/02 B01J 29/28 C07C 1/20

TITLE : PRODUCTION OF LOWER OLEFIN

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a lower olefin in high selectivity, by reacting methanol and/or dimethyl ether under a specific condition in the presence of a crystalline zeolite catalyst obtained by modifying a crystalline zeolite with a compound containing alkaline earth metal.

CONSTITUTION: The objective compound can be produced by reacting methanol and/or dimethyl ether at 250~750°C, preferably 300~650°C and a weight time space velocity of 0.1~20hr⁻¹ and a total pressure of 0.1~100atm, in the presence of a modified crystalline zeolite catalyst obtained by contacting a crystalline zeolite having an SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of ≥12 such as ZSM-5, ZSM-11, etc. with a solution of one or more compounds containing alkaline earth metal, thereby depositing said metal in the zeolite in an amount of at least 0.25wt%.

EFFECT: The by-production of paraffins and aromatic compounds is little, the carbon deposition on the catalyst is suppressed, and there is no lowering of the catalytic activity and the deterioration of the catalyst.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-126233

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)7月5日
C 07 C 11/02		7059-4G	
B 01 J 29/28		8217-4H	審査請求 有 発明の数 1 (全 5 頁)
C 07 C 1/20			

⑮ 発明の名称 低級オレフィンの製造方法

⑯ 特 願 昭58-234747

⑰ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑱ 発明者 庄 司 宏 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 発明者 岡 戸 秀 夫 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑳ 発明者 川 村 吉 成 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ㉑ 発明者 山 崎 康 義 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ㉒ 発明者 高 谷 晴 生 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ㉓ 出願人 工業技術院長
 ㉔ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

明細書

1. 発明の名称

低級オレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) メタノール及び/又はジメチルエーテルを、反応温度250～750℃、重量時間空間速度0.1～20 hr⁻¹、全圧力0.1～100気圧の条件下、結晶性ゼオライト触媒と樹脂触媒を用いて、前記ゼオライト触媒として、SiO₂/Al₂O₃モル比が12以上であるゼオライトを、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの中から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属含有化合物で処理し、ゼオライト中に少なくとも0.25重量%の前記金属分を析出させた活性ゼオライトを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。
- (2) 前記温度が300～650℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 前記カルシウムの量が前記活性ゼオライト触媒の1～20重量%である特許請求の範囲第1項又は

第2項記載の方法。

(4) 前記ストロンチウムの量が前記活性ゼオライト触媒の1～30重量%である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(5) 前記バリウムの量が前記活性ゼオライト触媒の1～35重量%である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(6) 前記ゼオライトが結合剤と混合したものである前記特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 前記ゼオライトがZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、又はZSM-48である前記特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、液状結晶性ゼオライト触媒を使用して、メタノール及び/又はジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する方法に関するものである。

本発明の低級オレフィンの製造によれば、CO及

びCO₂への分離が少なく低級オレフィンが漏過率で得られ、パラフィン、芳香族の割合が少なく触媒上へのカーボン析出が抑制され高収率でも触媒活性の低下、触媒の劣化をもたらさない。

近年石油資源の供給に心配がもたられ、殊に我国では海外に依存する率が99%を超える現状にあっては、石炭、天然ガス等の有効利用が重要な課題となつており、メタン、CO₂等から得られるメタノールからオレフィン、パラフィン、芳香族等の有機化合物の工業的合成法の確立が求められている。本発明はこの要求に応えるものである。

従来、各種の結晶性アルミニシリケートが知られているが、それらの中、結晶性アルミニシリケートゼオライトは最も代表的なものである。結晶性アルミニシリケートゼオライトは天然に数多く存在すると共に、合成によっても得られ、一定の結晶構造を有し、格子内に多数の空隙及びトンネルがあり、これによりある大きさまでの分子は吸着するが、それ以上のものは排斥するという機能をもとも、分子筛とも称される。空隙やトンネルに

よる孔は結晶構造中でSiO₄⁴⁻とAlO₄⁵⁻が酸素を共有して結合する形態によって決まる。アルミニウムを含有する四面体の電気的性質は通常アルカリ金属イオン、特にナトリウム及び/又はカリウムにより電気的中性に保たれている。

通常、結晶性アルミニシリケートゼオライトを製造するには、SiO₂、Al₂O₃、アルカリ金属イオンの各供給源及び水を所定の割合に混合し、常圧又は加圧下で水熱処理を行う方法が採られており。また膨脹として有機溶剤化合物ないしは有機リン化合物を用いる方法もあり、これによりさまざまな吸着能や触媒作用を持つた各種のゼオライトが合成され、近年この種のゼオライトの合成が非常に盛んである。特にモービルオイル社によるZSM系ゼオライトはテトラアルキルアンモニウム化合物、テトラアルキルホスホニウム化合物、ピロジン、エチレンジアミン、コリン等を用いて合成され、その特異な吸着能と触媒作用が注目を集めている。そのうち、ZSM-5は5~6Åの中程度の大さきの細孔性を有するため、直鎖状炭化水

素及びわずかに枝分れした炭化水素は吸着するが高度に分岐した炭化水素は吸着しない特性を有する。このZSM-5は通常SiO₂: Al₂O₃: アルカリ金属の各供給源、水及びテトラ-アルキルアンモニウム化合物とからなる混合物を水熱処理することによって合成される。

メタノール及び/又はジメチルエーテルを反応させて炭化水素を得るための研究は近年非常に盛んに行われている。この反応に用いる触媒は一般に固体形と呼ばれるものが使用され、各種のゼオライト、ヘテロポリ酸等について多くの特許が出願されている。特に前述のモービルオイル社によるZSM-5はメタノールを原料にして、炭素数10までのガソリン留分を主体とする炭化水素を合成するのに優れており、その触媒としての寿命も比較的長く安定した活性を示す触媒であるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するのには不適である。また同じくZSM-5では、同じ反応で、低級オレフィンを製造するための触媒としては高いエチレン、プロピレンへの選択性を有する

とはいうものの活性の低下が極めて早く、実用的でない。

本発明者は、メタノール及び/又はジメチルエーテルを原料として炭化水素、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを選択的に生成し、かつ安定した活性を有する触媒の開発について数々の研究を重ねた結果、ZSM-5、ZSM-11等の結晶性ゼオライトを、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属含有化合物の錯体と接觸させて活性した結晶性ゼオライトがその目的に適合することを見い出した。

従来より、結晶性アルミニシリケートをアルカリ土類金属イオンで修飾することは広く知られており、通常はプロトン(H⁺)型の結晶性アルミニシリケートにアルカリ土類金属イオンをイオン交換により担持する方法が用いられる。

しかしながら、このイオン交換法では、アルカリ土類金属イオンを多量に担持せしめるのは困難であり、また多大な労力を要し、経済的でない。

例えば熱浴量の80%程度を導入するが限度であり、通常は50%程度をしか導入できない。

ところが驚くべきことに、木堺明哲らは、ZSM-5、ZSM-11等の結晶性ゼオライトを、アルカリ土類金属で変性することにより、極めて容易に所望の量を含有させることができ、又アルミニウムに対して導電率の以上にアルカリ土類金属イオンを含有せらること、そして更にはメタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応において本発明法によりアルカリ土類金属イオンを含有させた触媒がエチレンやプロピレン等のC₂～C₄転換オレフィンの選択性生成とカーボン生成の抑制、従つて触媒活性の持続性に優れていることを見出した。

本発明における変性ゼオライトを得るための処理は、510 g/L Al₂O₃モル比で12段以上である従来公知のゼオライトを、カルシウム、バリウム又はストロンチウムを含有する化合物の水溶液と混合した後、蒸発乾燥する。この場合、カルシウム、バリウム又はストロンチウム含有化合物は、粗々

の無機、有機化合物が含まれる。変性ゼオライト中に含有させるアルカリ土類金属量は、金属換算で少なくとも0.25重量%であり、カルシウム及びストロンチウムについては好ましくは1～20重量%、バリウムについては好ましくは1～35重量%である。

木堺明の触媒はそのまま使用することも、あるいは希望によつては適当な担体、例えば粘土、カオリナイト、アルミナ等と混合して用いることも出来る。

次に本発明方法で得られた触媒を用いてメタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応は、それら原料をガスとして供給し、固体である触媒と充分接触させ得るものであればどんな反応形式でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等があげられる。

反応は、広い範囲の条件で行うことができる。例えば反応温度300～600°C、重量時間空間速度

0.1～20 hr⁻¹、好ましくは1～10 hr⁻¹、全圧力0.1～100気圧、好ましくは5～10気圧の条件下で行うことができる。原料は水蒸気あるいは不活性ガス、例えは窒素、アルゴン等で希釈して触媒上に供給することも可能である。

本発明の方法において、生成物の流れは水蒸気、炭化水素、未反応原料から成り、反応条件を適当に設定することにより炭化水素中のエチレン、プロピレン等の転換オレフィンの割合を高めることが出来る。水蒸気及び炭化水素生成物は公知の方法によつて互いに分離、精製される。

木堺明の触媒が用いられるオレフィン転化反応においては、メタノールもジメチルエーテルも共に公知原薬であるので選択率の計算にあたつてはメタノールから生じたジメチルエーテルは未反応原料とみなして良い。

注目すべき点は、本発明方法で製造されたアルカリ土類金属含有結晶性アルミニシリケートゼオライト触媒はその他の比較例に較べて低級オレフィンへの選択率が高くパラフィン及びB.T.I.の生

成が少なく、高温での触媒活性の低下がみられない点である。

次に木堺明を実施例、比較例により具体的に説明するが、木堺明はその要旨を越えない限りこれに限削されるものではない。

参考例1～3及び比較例1～3で得られた変性ゼオライト粉末を圧力400kg/cm²で打鍛し、次いでこれを粗砕して10～20メッシュにそろえたものの2m²を内径10mmの反応管に充填した。液状メタノールを4ml/hr(反応は気相反応であるが、原料供給量を液相で表示すればLHSV=2hr⁻¹)の速度で転化器に送り、ここで10ml/minで送られてくるアルゴンガスと混合してほぼ常圧で反応管に送り、反応を行なつた。生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行なつた。その結果の要約を第1表に示す。第1表に示された結果からわかるように、木堺明方法で得られた触媒が高いエチレン+プロピレン収率を与えること及び高活性でも劣化せず高い触媒活性を維持することが理解される。

参考例1

特開昭60-126233(4)

前段アルミニウム水和物1.14gを水90gに溶かしA液とし、キヤタロイドSI-30水ガラス、(船塚化成㈱、SiO₂ 30.5%、Na₂O 0.42%)60gを水40gに溶かし、これをB液とした。適しく混ぜしながらA液中にB液を加え、次に水20gに水酸化ナトリウム1.26gを溶かしたものを加える。更に水20gにチラブロビルアンモニウムプロマイド0.11gを溶かしたものと加え、約10分間攪拌を続けて、水性ゲル混合物を得た。この仕込みモル比はSiO₂/Al₂O₃=200である。

この水性ゲル混合物を内容積300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧下160°Cで18時間処理しながら(500r.p.m.)水熱処理をした。反応生成物は適心分離器を用いて固体成分と液体成分に分け。固体成分は充分水洗をほどこし、更に120°Cで5時間乾燥した。次に空気中520°Cで5-10時間焼成した。次のこの焼成済結晶性アルミニシリケート1gに対して0.6N塩化水素水溶液を15mlの割合で混合し、室温で24時間攪拌処理をした。その後室温で充分水洗の後、120°Cで乾燥し、次いで520°Cで5時間

空気中で焼成を行い、水素型に変換し、II型ZSM-5を得た。

参考例2

参考例1において、結晶化開始剤として、テトラブチルアンモニウムプロマイド0.82gを用いた以外は参考例1と同様にしてII型ZSM-11を得た。

実施例1

参考例1で得られたII型ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=200)5gを、水10mlにCa(CH₃COO)₂·H₂O 3.14gを入れた溶液と混合した。この混合物を約80°Cで20時間保つた後、混合物を乾燥器中100~110°Cで蒸発乾固させる。しかる後、空気中200°Cで2時間、500°Cで18時間焼成してCa型ZSM-5を得た。

実施例2~3

実施例1で記したと同様の方法を用いて、ただII型ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=70)5gを以てCa型ZSM-5を得た。

実施例4

II型ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=70)5.0gを、水10mlにCa(NO₃)₂·4H₂O 6.0gを入れた溶液と混合

し、約80°Cで2時間保つた。この混合物から適心分離によりゼオライトを分離し、90°Cで1喫乾燥し、かかる後500°Cで3時間焼成してCa型ZSM-5を得た。

実施例5~6

実施例1で示したと同様の方法を用いて、ただSr塩としてSr(CH₃COO)₂·H₂O 2.07g、Ba塩としてBa(CH₃COO)₂ 1.67gに変えてそれぞれSr型ZSM-5、Ba型ZSM-5を得た。

実施例7

実施例1で記したと同様の方法を用いてZSM-11(SiO₂/Al₂O₃=200)をCaで変性しCa型ZSM-5を得た。

比較例1

仕込みモル比(SiO₂/Al₂O₃=300)のZSM-5を水素型に変換した後、常法によりカルシウムイオンでイオン交換を行なつた。

即ち、試料5gに対するCaCl₂溶液を初回に40mlと加え、濃淡コンデンサーを装着して80°Cに開封したオイルバス中で洗浄を行なつた。

約3時間ごとにデカンテーションにより交換液を除き、新しい交換液を30ml加えた。この操作を3回繰り返した後、Ca²⁺イオンが認められなくなるまでよく水洗を繰り返し、乾燥後500°Cで3時間焼成を行なつてカルシウム担持型とした。カルシウムの担持量は等量の45%であった。

比較例2

II型ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=300)を比較例1に記したと同様にしてストロンチウムイオンでイオン交換した。

比較例3

II型ZSM-11(SiO₂/Al₂O₃=200)を比較例1に記したと同様にしてカルシウムイオンでイオン交換した。

第 1 表

試験の 種類	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	金属	反応温度 (°C)	有効酸化率 (%) (※1)	選択率 (%) (※2)		
					C ₁ '	C ₂ '	C ₂ ' + C ₃ '
参考例 1	200	—	540	100	1.21	0.67	1.86
# 2	200	—	540	100	13.15	25.52	38.67
実施例 1	200	Ca	540	100	10.12	44.10	54.22
# 2	50	Ca	540	100	11.20	45.41	56.61
# 3	25	Ca	540	100	15.20	39.94	55.14
# 4	70	Ca	540	100	12.38	42.59	54.97
# 5	25	Sr	540	100	7.64	44.14	51.78
# 6	25	Ba	540	100	6.51	43.03	49.54
# 7	200	Ca	540	100	8.70	44.72	53.42
比較例 1	300	Ca	540	100	11.70	29.26	40.96
# 2	300	Sr	500	100	11.60	35.10	46.70
# 3	200	Ca	540	100	11.57	27.33	34.10

(※1) 供給メタノールに対するジメチルエーテルは未反応原料としたカーボンベースの酸化率

(※2) ジエチルエーテルは未反応原料となるなし、それ以外の全生成物に対するカーボンベースのC₂' 及びC₃' の選択率